

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-112618

⑥ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 01 G 23/00

識別記号

庁内整理番号  
6977-4G

④ 公開 昭和60年(1985)6月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 変成されたチタン酸化合物の製造方法

⑯ 特 願 昭58-220351

⑰ 出 願 昭58(1983)11月21日

⑱ 発 明 者 森 本 琢 郎 京都市伏見区東奉行町1番地

⑲ 発 明 者 西 内 紀 八 郎 徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学薬品株式会社徳島工場内

⑲ 発 明 者 和 田 憲 一 徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学薬品株式会社徳島工場内

⑳ 出 願 人 大塚化学薬品株式会社 大阪市東区豊後町10番地

㉑ 代 理 人 弁理士 三 枝 英二 外2名

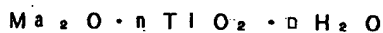
## 明 細 書

発 明 の 名 称 変成されたチタン酸化合物の製造方法

特 許 出 願 の 理 由

① (1)

(a) 一般式



(式中Maはアルカリ金属、nは1~10の整数、dは0又は1~10の整数を示す。)

で表わされるチタン酸アルカリ化合物及び

(b) 一般式



(式中Mbはアルカリ土類金属を示す。n及びdは前記に同じ。)

で表わされるチタン酸アルカリ土類化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上の混合物もしくは共晶物からなるチタン酸化合物と

(2) 一般式



(式中Mは周期表の第Ⅲ族、第Ⅳ族及び第Ⅴ族からなる群から選ばれる炭素以外の元素を示す。zはMの原子価に相当する整数を示す。)

族からなる群から選ばれる炭素以外の元素を示す。zはMの原子価に相当する整数を示す。)

で表わされる炭化物の1種又は2種以上

との混合物を非酸化雰囲気下で加圧することを特徴とする変成されたチタン酸化合物の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、変成されたチタン酸化合物の製造方法に関する。

近年、チタン酸アルカリ化合物及びチタン酸アルカリ土類化合物は、セラミックス材料、複合材料の補強剤として注目され、各種工業材料として利用されているが、これらチタン酸化合物を変成して導電化、着色化することはチタン酸化合物の耐熱性、補強性を活用した機能性複合材料の開発のための大きな課題とされている。

本発明の目的は、チタン酸化合物を変成して導電化、着色化し得る新しい方法を提供することにある。

即ち本発明は、

(1)

(a) 一般式



(式中Maはアルカリ金属、nは1~10の整数、 $\square$ は0又は1~10の整数を示す。)

で表わされるチタン酸アルカリ化合物及び

(b) 一般式



(式中Mbはアルカリ土類金属を示す。n及び $\square$ は前記に同じ。)

で表わされるチタン酸アルカリ土類化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上の混合物もしくは共晶物からなるチタン酸化合物と

(2) 一般式



(式中Mは周期律表の第Ⅲ族、第Ⅳ族及び第Ⅴ族からなる群から選ばれた炭素以外の元素を示す。zはMの原子価に相当する整数を示す。)で表わされる炭化物の1種又は2種以上の混合物を非酸化雰囲気下で加熱することを特

徴とする変成されたチタン酸化合物の製造方法に係る。

本発明の方法は、下記に示す利点を有している。

(1) チタン酸化合物の色調変性又は電位変成が容易に行なわれ、耐腐蝕性等の他の諸性質はなんら損われていないチタン酸化合物を製造し得る。

(2) 水素雰囲気下での加熱は不要であり、安全面で優れており、また変成処理方法が簡易である。

(3) 得られる変成チタン酸化合物に混入している原料素材として用いた炭化物を分離する工程は不要であり、該原料素材から脱離された物質は耐腐蝕性に優れ且つ電位性を低下させないので、該物質を混入したまま電位性焼結体とすることができ

る。上記一般式(I)で表わされるチタン酸アルカリ化合物としては、例えばチタン酸リチウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸カリウム等の加水物及び水和物等が挙げられる。これらのうち、結晶形状が球状を示し、複合材料として用いた

時に補強効果が優れ、且つ耐腐蝕性の優れたチタン酸カリウム、より具体的に $K_2O \cdot 4TiO_2$ 、 $K_2O \cdot 6TiO_2$ 、 $K_2O \cdot 8TiO_2$ 及びこれらの水和物が産業利用面から選んだものである。また上記一般式(II)で表わされるチタン酸アルカリ土類金属化合物としては、例えばチタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等の加水物及び水和物が例示される。本発明では上記一般式(I)、(II)で示される化合物を単独で使用してもよいし、これら2種以上の混合物や共晶物を使用することもできる。

また本発明で用いられる上記一般式(III)で表わされる炭化物としては、従来公知のものを広く使用でき例えば炭化ホウ素、炭化珪素、炭化チタン、炭化ゲルマニウム、炭化スズ、炭化鉛、炭化銅等、好ましくは炭化ホウ素、炭化珪素、炭化チタン等を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上混合して用いられる。

本発明において、チタン酸化合物の変成温度は

充分説明されていないが、本発明のチタン酸化合物と一般式(III)の炭化物とを混合し、非酸化雰囲気中で加熱することにより、炭化物がチタン酸化合物の酸溶剤として働き、チタン酸化合物を還元変成してチタン酸化合物に電位性を発現させたり、還元変色され、また炭化物も炭素又は炭素付加されてチタン酸化合物の電位化された性質を低減させることはなく、複合利用に有用な性質を示すものに変成されるものと推定される。

本発明において、チタン酸化合物と一般式(III)の炭化物との混合割合としては、チタン酸化合物、炭化物の種類、利用目的等により異なり一概には言えないが、チタン酸化合物に含まれる結晶水以外の酸素一原子に対して炭化物中の炭素原子が通常0.01~10倍、好ましくは0.1~3倍となるように両者を混合するのがよい。炭化物の配合量が少なすぎると、本発明の所期の目的が発現されなくなる傾向となる。また炭化物の配合が多すぎると、変成作業時の混合動作が煩雑になったり加熱をはじめ余分のエネルギー等が必要とな

るので好ましくない。

尚本発明において、チタン酸化合物の変成後、残余の炭化物を分離する必要がある時は、チタン酸化合物の変成物と炭化物の比重差を利用して分離することができるが、通 常は残余の炭化物が混在したままでも利用できる。

本発明において非酸化雰囲気とは、一酸化炭素等の還元ガス、窒素、ヘリウム、炭酸ガス等の不活性ガスの1種又は2種以上の混合ガスが実質的に90体積%以上含まれている非酸化雰囲気であり、特に窒素ガス、炭酸ガス雰囲気が好ましい。

本発明の加熱処理は、使用する材料、用途により異なるが、通常500～1500℃で2～600分、好ましくは800～1200℃で5～180分行なうことにより、変成されたチタン酸化合物を得ることができる。加熱処理するための加熱炉としては、特殊な炉は必要なく、通常用いられる加熱炉であれば任意のものが利用できる。

加熱操作の好ましい態様例としては、チタン酸化合物と炭化物の混合物を、単にそのまま加熱し

ても良いが、チタン酸化合物と炭化物の接触を良くするべく、チタン酸化合物及び炭化物ともに微細粉末状のものを均質混合したものを加熱するのが好ましく、またこれらチタン酸化合物と炭化物の粉末混合物にあつては、混合物中に空気が含まれるため、チタン酸化合物が変成される前に混在する空気により炭化物が消費され、変成に長時間を要したり、炭化物を多量に用いる必要が生じたり、変成が不充分又は不均一になりやすいため、チタン酸化合物と炭化物の混合物中に混在する空気を可能な限り除去するか又は非酸化系物質で置換するのが望ましい。

従つて、本発明ではチタン酸化合物と炭化物の混合物中に混在する空気の除去法として

- 1) これらの混合物を減圧下で加圧、圧縮して成型体とした後加熱する方法
  - 2) これら混合物に加熱により、非酸化系ガスに分解する結合剤と混練後、必要により加圧、圧縮して、成型後加熱する方法
- 等が好ましい。

加熱により非酸化系ガスに分解する結合剤とは、水素、炭素、窒素の1種又は2種以上の元素を主成分とし、加熱により水素気、炭酸ガス、一酸化炭素ガス、窒素ガス等に分解する化合物である。例えば、水、アンモニア、アミノ化合物、含窒素化合物、炭化水素化合物、炭酸水素化合物、各種樹脂類の1種又は2種以上の混合物であつて、室温又は加圧成型時液状を呈し、チタン酸化合物と炭化物の混合物を成型に必要な結合力を発揮するものであれば任意に選択出来るが、経済性及び後利用の關係から、水、炭化水素化合物、グリセリン、エチレングリコール、澱粉等の炭酸水素化合物、尿素誘導体、ポリビニルアルコール、フチラール樹脂、酢酸ビニル樹脂、アタクティツクポリエチレン、液状ポリプロピレン、ポリブテン、アクリル樹脂等が例示される。これらの結合剤の使用量は、チタン酸化合物、炭化物の種類、利用目的により異なり、特に限定されないが、チタン酸化合物と炭化物の合計100重量部(以下重量部を「部」と略す)に対し300部以下、好ましく

は100部以下であり、結合剤の使用量が多すぎると変成時余分な加熱が必要であることと、残存する結合剤の分解物を除去する必要があることとがあるため好ましくない。上記結合剤は非酸化系雰囲気中で加熱することにより、残存物として炭化物が灰分として生成し、黒色に着色するが、導電変成には無害であるものが多いので、結合剤を適量使用する限りは、結合剤の分解物を特に分離、除去する操作を要せず、実用に供し得る。

本発明では、チタン酸化合物、炭化物の混合物に加熱時焼結して結合剤として働く焼結性結合剤を併用することもできる。

本発明は、チタン酸化合物、炭化物、焼結性結合剤及び必要により成型の高に必要な結合体の混合物を成型後非酸化系雰囲気中で加熱することにより、チタン酸化合物が変成されると同時に焼結性結合剤により、焼成成型され、導電性を示す焼成成型体を得ることができる。

チタン酸化合物、炭化物及び結合剤の混合物を成型する方法としては、通常用いられる方法で均

質混合後、窒素又は結合剤が凝縮又は分解しない温度範囲で加熱したもの、

1) 圧縮成型器を用い、成型金型中に充填後圧縮成型する方法

2) 造粒成型器を用いて造粒、傾粒又はフレーク化する方法

3) 錠剤成型器を用いてタブレット化する方法

4) 圧縮ロール間を通してシート化する方法

等任意の成型方法が適用できるが、変成時の加熱の均一性、加熱効率の観点から、表面積が大きくなるよう成型したものが好ましい。加熱方法や装置により異なるが、成型品の肉厚を大きくすると、加熱時、成型品の温度勾配が大きくなり、加熱むら、即ち変成むらが生じることがあるので、加熱むらが生じない範囲に成型体の肉厚を規制すべきである。

以下に実施例を掲げる。

#### 実施例 1

チタン酸カリ（大塚化学薬品製；テイスモ D）3g と炭化珪素粉末 1g を乳鉢で良く混合した。

得られた試料を容積 30cc の高純度アルミナ製の舟型ルツボに入れ、これを前もって窒素置換後 50cc/分で窒素導入を続け、炉内温度を 1100℃ に保持した高純度アルミナ製管状電気炉（管の内径 50mm、長さ 1m）内に移し 2 時間加熱処理後、窒素導入下で窒素まで冷却して取り出すと、青白色に変色した変成チタン酸カリが得られた。

尚、比較のため、炭化珪素粉末を添加しない系、即ちチタン酸カリのみを同一条件で加熱、変成処理を行なったものは、色調がもとのままの白色を示し、何ら変化が認められなかった。

#### 実施例 2～6 及び比較例 1

実施例 1 と同法で調製したチタン酸カリと炭化珪素粉末の混合物を錠剤打錠器を用い、減圧下、150kg/cm<sup>2</sup> で 30 分間加圧し、直径 10mm、厚さ 1mm のチタン酸カリと炭化珪素の混合物からなる錠剤を成型した。

上述方法で調製した錠剤を白金皿ポートに移し、実施例 1 と同じ電気炉を用い、電気炉入口で 30

分間窒素置換後、窒素導入下表 1 に示す温度及び時間で加熱変成を行なった。

得られたチタン酸カリと炭化珪素の混合物の錠剤の性質を表 1 に示した。

尚比較のため炭化珪素を用いず、チタン酸カリのみで行なった結果を比較例 1 として表 1 に示した。

表 1

実施例	変成条件		色 調		導 電 性	
	温 度 (℃)	時 間 (分)	変成前	変成後	変成前	変成後
実施例 2	1000	30	灰白色	青紫色	無し	有り
3	1050	20	灰白色	黒紫色	無し	有り
4	1050	30	灰白色	黒紫色	無し	有り
5	1100	15	灰白色	黒紫色	無し	有り
6	1150	10	灰白色	黒紫色	無し	有り
比較例 1	1050	30	灰白色	灰白色	無し	無し

#### 注 1)

表 1 中、導電性の評価はデフタルマルチメーター TR 6841（タケダ理研社製）を用い、錠剤の両面に電極を接した時の測定抵抗が 10<sup>5</sup>Ω 以上のものを導電性無し、10<sup>3</sup>Ω 以下のものを導電性有りとした。

#### 実施例 7

チタン酸カリ（実施例 1 と同じ）4g、炭化珪素 1g 及び結合剤として流動パラフィン 0.5g を添加したものを乳鉢で良く混合後金型成型器中に充填、20kg/cm<sup>2</sup> で 3 分間加圧成型して、直径 10mm、長さ 40mm の円柱状の成型体を得た。得られた成型体を白金ボードに移し、30 分間電気、窒素置換ののち、1150℃、30 分間窒素ガスを 50cc/min 導入下で加熱変成することにより、黒紫色を呈し、若干空隙を有し、密度が 15% 低減した円柱体を得られた。

この円柱体の両面に、銀ペーストを塗布後、実施例 2 と同法で導電性を測定したところ、2.8

$\times 10^2 \Omega$ であり、下式を用いた

$$\text{測定抵抗}(\Omega) \times \text{電極面積}(\text{cm}^2)$$

体積抵抗率 =

$$\frac{\text{電極間距離}(\text{cm})}{\text{電極面積}(\text{cm}^2)}$$

体積抵抗率は  $5.50 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ であった。

尚、比較の為炭化珪素を用いない以外、実施例7と同法で行なつたところ、加温処理前と全く変化なく、灰白色の状態を示し、また、結合剤を用いないものは、 $20 \text{ kg/cm}^2$ 、3分間の成型処理では円柱状の成型体が得られず、崩壊しやすかつた。

#### 実施例8～17

チタン鹽化合物の種類、炭化物の種類及び使用量、結合剤の種類及び使用量、加温温度、時間等を表2、表3に示すように変化させる以外、実施例7と同法で成型体を作成し、変成した結果を表3に示した。

#### 比較例2～3

実施例16、17において炭化珪素及び流動パラフィンを用いない以外、以下同法で行なつた結

表 2

	チタン鹽化合物		炭化物		結合剤	
	種	量(g)	種	量(g)	種	量(g)
実施例 8	チタン鹽カリ (テイスモド)	4	炭化珪素	0.5	流動パラフィン	1.0
9	"	4	"	1	"	1.0
10	"	4	"	1	エチレングリコール	1.0
11	"	4	"	1	水	1.2
12	"	4	炭化チタン	2	流動パラフィン	1.3
13	チタン鹽カリ (テイスモド)	4	炭化珪素	1	ポリブテン	0.6
14	"	4	炭化チタン	2	アクリル樹脂	0.3

	チタン鹽化合物		炭化物		結合剤	
	種	量(g)	種	量(g)	種	量(g)
実施例 15	チタン鹽バリウム	4	炭化珪素	1	流動パラフィン	0.8
16	"	4	"	1	"	0.8
17	"	4	"	2	"	1.2
比較例 2	"	4	-	-	-	-
比較例 3	"	4	-	-	-	-

果を比較例2、3として表2、表3に示した。

表 3

	変 成 条 件		色 調		変成物からなる成型体の導電性 (Ω)
	温度 (℃)	時間 (分)	変成前	変成後	
実施例 8	900	30	灰白色	淡紫色	$6.9 \times 10^8$
9	1100	30	"	青紫色	$2.4 \times 10^4$
10	1150	20	"	濃紫色	$4.7 \times 10^3$
11	1100	60	"	青紫色	$7.1 \times 10^4$
12	1150	30	暗紫色	黒紫色	$1.4 \times 10^0$
13	1100	30	"	青紫色	$3.7 \times 10^4$
14	1150	20	"	黒紫色	$1.9 \times 10^1$

	変 成 条 件		色 調		変成物からなる成型体の導電性 (Ω)
	温度 (℃)	時間 (分)	変成前	変成後	
実施例 15	1000	30	暗紫色	灰色	$9.1 \times 10^7$
16	1200	30	"	暗褐色	$4.2 \times 10^5$
17	1200 1	30	"	"	$3.1 \times 10^5$
比較例 2	1200	30	"	灰白色	-
3	1200	30	"	"	-

( 以 上 )